

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 010060152 A

(43)Date of publication of application: 06.07.2001

(21)Application number:	000061145	(71)Applicant:	SU, KWAN HO
(22)Date of filing:	18.10.2000	(72)Inventor:	HA, GI RYONG
(30)Priority:	21.12.1999 KR 1019990059557		KANG, HYE JEONG
			KIM, DAE JIN
			SU, KWAN HO
(51)Int. Cl	C08L 67/00		

(54) METHOD FOR PRODUCING CROSS-LINKED POLYESTER FORM

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for producing cross-linked polyester form is provided for ensuring easy formation process, increasing mechanical property and performance of foam production and optionally providing biodegradable and gas penetrating functions by adding desired amount of organic peroxides.

CONSTITUTION: The production method of cross-linked polyester form product comprises the injection molding, the extrusion or the compression molding processes of polyester or its mixture including polyhydroxy butylate, polycaprolactone, polylactic acid, polycondensate or mixtures of polyacid and polyalcohol. The method further includes to add 0.005-10 weight parts of organic peroxide such as alkyl peroxide, peroxyester, diacyl peroxide, peroxyketal or their mixtures relative to 100 weight parts of the polyester or its mixture. The mixture can contain at least one of foaming agent, filler or coloring agent in amounts of less than 30 weight parts, 100 weight parts and 5 weight parts, respectively.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (20001018)

Notification date of refusal decision (20030512)

Final disposal of an application (rejection)

Date of final disposal of an application (20030512)

Patent registration number ()

Date of registration ()

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent ()

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08L 67/00

(11) 공개번호 특2001 - 0060152

(43) 공개일자 2001년07월06일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0061145
(22) 출원일자 2000년10월18일

(30) 우선권주장 1019990059557 1999년12월21일 대한민국 (KR)

(71) 출원인 서관호
대구 수성구 만촌2동 957 - 2

(72) 발명자 서관호
대구 수성구 만촌2동 957 - 2
하기룡
대구광역시수성구범물2동1372
강혜정
경기도성남시분당구야탑동목련마을두원빌라506 - 202
김대진
대구광역시수성구두산동50 - 12

(74) 대리인 조활래

심사청구 : 있음

(54) 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법

요약

본 발명은 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 혼합물 100중량부에 대하여 유기과산화물 0.005~10중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 성형가공이 용이하고, 성형물의 기계적 물성과 발포체형성능을 향상시킬수 있고, 선택적으로 생분해성과 기체투과성도 부여할 수 있다. 본 발명의 성형물은 포장필름, 포장용기, 발포체 등으로 사용된다.

색인어

폴리에스테르, 성형물, 가교, 유기과산화물, 성형성, 기계적 물성, 발포체형성능, 포장필름, 발포체, 용기

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 성형가공이 용이하며, 성형품의 기계적 물성 및 발포체의 형성능을 향상시킬 수 있는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법에 관한 것이다.

현재 공업적으로 제조되고 있는 폴리에스테르는 그 구조와 용도별로 다양하게 나뉘어져 있다. 폴리에틸렌테레프탈레이트는 1940년대 중반 영국의 흰필더(Whinfield)와 덕슨(Dickson)이 처음으로 그 제조방법에 대해 보고한 이래 곧이어 영국의 아이씨아이(ICI)와 미국의 듀폰(DuPont)에 의해 대규모 생산에 나서게 되어 섬유, 플라스틱 등의 용도로 사용되고 있다.

폴리부틸렌테레프탈레이트 또한 주요한 엔지니어링 플라스틱으로 자리 매김하고 있다. 최근에는 액정성을 갖는 폴리에스테르가 그 우수한 물성으로 인해 주목을 받고 있다. 이러한 폴리에스테르의 종류 중 가교에 의해 최종 제품을 형성하는 것은 불포화 폴리에스테르가 있다. 이것은 분자내에 불포화기인 이중결합을 갖고 있는 불포화 폴리에스테르가 스티렌(styrene)을 용매로 용해되어 있다가 과산화물과 같은 개시제와 이에 적합한 촉매에 의하여 가교반응을 하게 된다. 이러한 수지에 유리섬유와 같은 보강재를 첨가하여 선박, 자동차, 건축 등 복합재료로 가장 많이 사용되고 있다.

많은 종류의 폴리에스테르 중에서 최근에 각광을 받고 있는 것으로 생분해성 폴리에스테르가 있다.

오늘날 우리의 일상 생활에서 사용되어지는 합성 플라스틱은 고기능성의 요구로 인해 천연 고분자와 비교하여 상대적으로 높은 내구성이 요구되어져 왔다. 따라서 이제까지 이들 플라스틱은 상업적인 측면에서 열, 물, 빛 그리고 화학적 공격(Chemical attack)등에 의하여 더 큰 내구성을 갖도록 연구되어 왔다.

그러나 플라스틱의 이러한 장점들로 인하여 사용 기간이 지난 후 폐기되는 플라스틱 재료들은 분해되어 없어지지 않고 반영구적으로 그 원형이 보존되기 때문에 환경을 오염시키는 주원인으로 인식되고 있다.

현재, 선진 각국에서는 용도별로 비분해성 플라스틱의 사용을 법적으로 규제하고 있고, 생분해성을 갖는 고분자의 개발을 위해 많은 연구노력을 기울이고 있다. 생분해성 고분자는 크게 세 가지 형태로 구분될 수 있다. 첫째, 전분과 전분 유도체 및 전분충전 플라스틱 등이 있는데 전분이나 전분 유도체는 가격은 저렴하지만 그 자체로 상용화하는데 어려움이 있어 범용고분자와 블렌드를 통하여 제품화하고 있다. 그러나 블렌드된 범용고분자는 분해되지 않는다는 단점이 있다. 둘째, 미생물로부터 생산되는 폴리(하이드록시부틸레이트) [PHB], 폴리(하이드록시바레레이트) [PHV] 등이 있는데 분해성은 가장 뛰어나지만 생산성이 낮고 물성이 취약해 용도에 제한을 받고 있다. 그리고, 마지막으로 합성고분자인 지방족 폴리에스테르가 있다.

이러한 지방족 폴리에스테르의 예로는 폴리카프로락톤(polycaprolactone) [PCL], 폴리락티에시드(polylactic acid) [PLA], 폴리에틸렌슈시네이트(polyethylenesuccinate) [PES] 및 폴리부틸렌슈시네이트(polybutylenesuccinate) [PBS] 등이 있다.

이러한 생분해성 지방족 폴리에스테르들은 미국, 일본, 영국, 이태리 등의 선진국뿐만 아니라 국내의 몇몇 업체에서도 상업화하고 있다. 하지만 이러한 고분자들도 중합시 분자량을 높이는 데 한계가 있어 용융강도가 약해 성형에 어려움이 있고, 필름으로 성형시 인열강도 등의 물성이 약하다는 단점을 갖고 있다.

이러한 문제를 해결코자 많은 기업과 연구소에서 중합 촉매의 개발, 중합조건의 선정 등의 여러 가지 노력을 기울이고 있으나 아직까지 실용적인 기술은 개발되지 않고 있는 실정이다. 일본의 쇼와(Showa) 고분자 등에서는 이소시아나화물

계통의 화합물 첨가등의 여러 가지 체인확장(chain extending) 방법을 통한 고분자량화를 시도하였으나 공중합시 화학적 가교결합에 의한 고무상거동으로 성형의 어려움과 분해시 발생하는 유해성 물질등의 문제로 실용화에 어려움을 겪고 있다.

한편, 방향족을 포함하는 폴리에스테르 즉 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트와 지방족 폴리에스테르 등은 기계적 특성, 내열성, 내약품성, 치수 안정성등이 우수하여 사출성형품, 블로우성형품, 섬유, 필름 등에 이르기까지 다양한 용도에 사용되고 있으나, 열가소성 폴리에스테르 수지 발포체를 압출발포 내지는 사출발포에 의하여 제조할 시에는 낮은 용융점도로 인하여 용융수지가 발포가스를 가둬두지 못하기 때문에 가스가 비산되거나, 생성된 기포의 크기나 분포가 불균일하기 때문에 상품화에 어려움이 있다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 폴리에스테르의 고상중합 혹은 중합 촉진제 첨가에 의한 고중합도 폴리에스테르 제조 및 분지제를 공중합하여 점도를 높이고자 하는 연구가 계속되어 왔으나 균일하고도 미세한 발포체를 얻기에 충분한 용융점도까지는 이르지 못하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이상에서 설명한 종래기술들의 문제점을 해결하되로서 성형가공성이 우수하며, 성형품의 기계적 물성과 발포체의 성형능을 향상시킬 수 있고, 생분해성 및 기체투과성도 부여할 수 있는 폴리에스테르 성형품의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 성형가공성 등이 우수한 가교화된 폴리에스테르 성형품의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 본 발명은 폴리에스테르 또는 그의 혼합물을 사출, 압출 또는 압축성형하여 폴리에스테르 성형물을 제조함에 있어서, 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 혼합물 100중량부에 대하여 유기과산화물 0.005~10중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법에 관한 것이다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 폴리에스테르의 가공공정 전, 후 또는 가공중에 유기과산화물을 폴리에스테르 또는 그의 혼합물 100중량부에 대해 0.005~10중량부 첨가하여 가교 폴리에스테르 성형품을 제조함을 특징으로 한다.

상기 폴리에스테르 혼합물은 폴리에스테르에 발포제, 충전제 및 착색제 중에서 선택된 1종 이상의 첨가제가 혼합된 것이다. 이때 폴리에스테르 100중량부에 대하여 충전제를 100중량부 이하, 착색제를 5중량부 이하, 발포제를 30중량부 이하 첨가하는 것이 바람직하다.

상기 폴리에스테르로는 폴리(하이드록시부틸레이트), 폴리카프로락톤 (PCL), 폴리락티드(PLA), 다가산과 다가알콜의 중축합물 또는 이들의 혼합물을 사용한다. 이때 다가산으로는 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ [여기서, n 은 2~10의 정수이다] 구조의 지방족디카르복실산, 테레프탈산 등의 방향족디카르복실산 등을 사용할 수 있고, 다가알콜로서는 에틸렌글리콜, 부틸렌글리콜 등을 사용한다. 다가알콜의 구체적인 예는 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$, $\text{H}(\text{OCH}_2)_6\text{OH}$, $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$, $\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 등이다.

유기과산화물로는 알킬퍼옥사이드(Alkyl peroxides)계 화합물, 퍼옥시에스테르(Peroxyesters)계 화합물, 디아실퍼옥사이드(Diacyl peroxides)계 화합물, 퍼옥시케탈(Peroxyketals)계 화합물 또는 이들의 혼합물 등을 사용한다.

알킬퍼옥사이드계($\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{R}_2$) 화합물로는 디-테르트-부틸퍼옥사이드(di-tert.-butylperoxide), 디큐밀퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 테르트-부틸큐밀퍼옥사이드(tert.-butylcumyl-peroxide), 비스-(테르트-부틸퍼옥시이소-프로필)벤젠 [bis-(tert.-butylperoxyiso-propyl)-benzene] 등이 사용될 수 있다.

퍼옥시에스테르계($R_1CO-O-O-R_2$) 화합물로는 테르트. - 부틸퍼옥시 벤조에이트 (tert. - butylperoxy benzoate) 등이, 디아실퍼옥사이드계($R_1CO-O-O-OCR_2$) 화합물로는 디벤조일퍼옥사이드(dibenzoyl peroxide) 등이, 퍼옥시 케탈계 화합물로는 1,1 - 디 - 테르트. - 부틸퍼옥시 - 3,3,5 - 트리메틸사이클로헥산 등이 사용될 수 있다.

상기 유기과산화물의 첨가량은 폴리에스테르 또는 그의 혼합물 100중량부에 대하여 0.005~10중량부가 바람직 하다. 0.005중량부 미만인 경우에는 가교화가 미미하게되고 10중량부를 초과하는 경우에는 성형가공성이 저하될 수 있다.

충진제로는 탄산칼슘, 탈크, 마이카, 카울린, 클레이, 밴트나이트, 제오라이트, 목분, 전분, 셀룰로오주, 목분, 산화아연, 화이트카본, 산화마그네슘 등이 사용될 수 있다. 이러한 충진제는 제품의 기능성 부여, 가격 절감 등을 역할을 할 수 있다. 착색제로는 유기 또는 무기 안료, 안료 마스터배치 및 카아본블랙 등이 사용될 수 있다.

본 발명은 폴리에스테르를 가교시키는데 특별한 장치를 필요로 하지 않으며 일축용융압출기 또는 이축용융압출기 등의 연속생산장치 혹은 벤버리 혼합기로 혼합 및 가교시킬 수 있다. 이러한 장치를 이용하여 혼합후, 콘베이어나 오븐 등을 이용하여 열풍 또는 스팀(steam)으로 가교시켜도 무방하다.

본 발명은 가교 폴리에스테르를 발포시키기 위해서 발포제를 첨가할 수 있다. 이때 사용되는 발포제는 N_2 , CO_2 , 프레온 등의 가스와 부탄, 펜탄, 네오펜탄, 헥산, 이소헥산, 헵탄, 이소헵탄, 메틸클로라이드 등의 물리적 발포제 또는 아조 디카르본아마이드(azodicarbonamide)계 화합물, P,P' - 옥시비스(벤젠술포닐하이드라지드) [P,P' - oxy bis (benzene sulfonyl hydrazide)] 계 화합물, N,N' - 디니트로소펜타메틸렌테트라아민(N,N' - dinitroso pentamethylene tetramine)계 화합물 등의 화학적 발포제가 사용될 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르로 제조된 필름 및 발포체의 각종 물성 평가 방법은 다음과 같다.

· 가교도

가교된 샘플을 추출기에 넣고 용매로 24시간 이상 미가교된 부분을 추출한후 전후 무게비로 계산한다.

$$\text{가교도 (\%)} = \frac{\text{추출후 무게(g)}}{\text{추출전 무게(g)}} \times 100$$

· 인장강도, 신율

인장강도 및 신율 측정시편은 KS규격 (M 3505) 2호의 dumbbell type)으로 하고 인장강도, 신율은 시료당 각각 7회를 측정하여 상한 및 하한치를 버린 후 5회 평균치를 구한다. 이때 측정은 만능재료시험기를 사용하여 행하며 측정 조건은 로드셀(load cell) 100kgf, 게이지 길이 5cm, 크로스 헤드 스피드 500mm/분으로 한다. 측정후 인장강도와 신율은 아래와 같이 계산한다.

$$\text{인장강도 (kgf/cm}^2\text{)} = \frac{\text{절단된 때까지의 최대하중(kgf)}}{\text{시편의 두께(cm)} \times \text{시편의 너비(cm)}}$$

$$\text{신율 (\%)} = \frac{\text{절단된 때 표점간 거리 - 시험전 표점간 거리}}{\text{시편의 두께(cm)} \times \text{시편의 너비(cm)}} \times 100$$

· 인열강도

인열강도 측정을 위한 시편은 KS규격 M 3505 타입으로 하면 인열강도는 시료당 7회 측정하여 상한 및 하한치를 버린 후 5회 평균치를 구한다. 이때 측정은 만능재료시험기를 사용하여 행하며 측정 조건은 로드셀(load cell) 100kgf, 크로스 헤드 스피드 500mm/분으로 한다. 측정후 인열강도는 아래와 같이 계산한다.

$$\text{인열강도 (kgf/cm)} = \frac{\text{인단력 때까지의 최대하중 (kgf)}}{\text{시편의 두께 (cm)}}$$

· 발포배율

발포된 가교 폴리에스테르의 발포배율은 발포전 비중과 발포후 비중의 상대비로 아래와 같이 계산한다. 이때 발포전후의 비중은 아르키메데스 원리를 이용한 비중계를 사용하여 측정한다.

$$\text{발포배율 (배)} = \frac{\text{발포전 시편의 비중}}{\text{발포후 시편의 비중}}$$

· 발포체 경도

발포체의 경도를 에스커(ASKER) C형의 경도계의 사용하여 측정한다. 이때 경도측정을 위한 시편은 두께 10mm 이상의 시편을 제조하여 측정하였다. 여기서 경도 값은 최대 100에서 최소 0사이의 값을 갖는다

이하 실시예 및 비교 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 살펴보기로 한다. 그러나 본 발명이 실시예에만 국한되는 것은 아니다.

실시예 1 ~ 실시예 8 및 비교실시예 1 ~ 비교실시예 2

부탄디올과 슈시낙에시드(succinic acid)의 축합중합체인 폴리부틸렌슈시네이트(polybutylenesuccinate) [PBS] 10 중량부에 대하여 유기과산화물, 충전제, 발포제를 표 1과 같이 슈퍼믹서에 투입한 후 50℃에서 5분간 혼련하여 이들의 혼합물을 제조한다.

이 조성물을 티 - 다이(T - die)가 장치된 압출기로 압출하여 필름의 형태 또는 발포된 시트(Sheet)의 형태로 제조한다. 제조된 시편 및 발포체의 각종 물성을 측정한 결과는 표 2과 같다.

[표 1]

각종 성분 조성비

구분	PBS(중량부)	유기과산화물(중량부)	충진제(중량부)	발포제(중량부)	성형품형태
실시예 1	100	1	0	0	필름
실시예 2	100	2	0	0	필름
실시예 3	100	3	0	0	필름
실시예 4	100	4	0	0	필름
실시예 5	100	1	30	10	발포체
실시예 6	100	2	30	10	발포체
실시예 7	100	3	30	10	발포체
실시예 8	100	4	30	10	발포체
비교실시예1	100	0	0	0	필름
비교실시예2	100	0	30	0	발포체

[표 2]

물성측정 결과

구분			신율(%)		발포배율(배)	발포체 경도(Asker C)	
실시예1	35	260	250	230	-	-	필름
실시예2	80	280	290	250	-	-	필름
실시예3	25	330	340	240	-	-	필름
실시예4	65	310	330	250	-	-	필름
실시예5	-	-	-	-	10	80	발포체
실시예6	-	-	-	-	18	60	발포체
실시예7	-	-	-	-	25	30	발포체
실시예8	-	-	-	-	28	23	발포체
비교실시예1	0	210	150	180	-	-	필름
비교실시예2	-	-	-	-	5	100 이상	발포체

표 2에서 볼 수 있듯이 실시예 1 ~ 실시예 4와 같이 제조된 필름의 인장강도, 신율 및 인열강도가 비교실시예 1과 같이 가교되지 않은 경우에 비해 현저히 우수한 결과를 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한 발포체의 경우도 비교실시예 2와 같이 가교되지 않은 경우에는 배율이 5배에 불과하고 경도는 100이상의 값으로 에스커(Asker) C 경도로는 측정할 수 없을 정도로 높아 완충재로 사용은 불가능하다는 것을 의미한다. 반면 실시예 5 ~ 실시예 8과 같이 가교 폴리에스테르로 발포한 경우에는 발포배율이 높아 밀도가 0.05~0.02 g/cm³ 정도로 낮아 발포 완충재로 사용하기에 충분하고 발포제 함량 및 유기과산화물의 함량에 따라 밀도 즉 배율을 조절하기가 용이함을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 가교화된 폴리에스테르가 완전한 삼차원 망상구조를 갖지 않기 때문에 기존의 가공장비로 용이하게 가공할 수 있어서 성형가공성이 매우 우수하다. 또한 성형품의 기계적 물성 및 발포체 형성능을 향상시킬 수 있으며, 생분해성과 기체투과성을 부여할 수도 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리에스테르 또는 그의 혼합물을 사출, 압출 또는 압축성형하여 폴리에스테르 성형물을 제조함에 있어서, 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 혼합물 100중량부에 대하여 유기과산화물 0.005~10중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법.

청구항 2.

1항에 있어서, 폴리에스테르 혼합물은 폴리에스테르에 발포제, 충전제 및 착색제 중에서 선택된 1종 이상의 첨가제가 혼합된 것임을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법.

청구항 3.

1항에 있어서, 폴리에스테르가 폴리(하이드록시부틸레이트), 폴리카프로락톤 (PCL), 폴리락티드(PLA), 다가산과 다가알콜의 중축합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법.

청구항 4.

1항에 있어서, 유기과산화물이 알킬퍼옥사이드(Alkyl peroxides)계 화합물, 퍼옥시에스테르(Peroxyesters)계 화합물, 디아실퍼옥사이드(Diacyl peroxides)계 화합물, 퍼옥시케탈(Peroxyketals)계 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법.

청구항 5.

1항 또는 2항에 있어서, 충전제가 탄산칼슘, 탈크, 마이카, 카울린, 클레이, 밴트나이트, 제올라이트, 목분, 전분, 셀룰로오주, 목분, 산화아연, 화이트카본, 산화다그네슘 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법.

청구항 6.

1항 또는 2항에 있어서, 발포제가 N_2 , CO_2 , 프레온, 부탄, 펜탄, 네오펜탄, 헥산, 이소헥산, 헵탄, 이소헵탄, 메틸클로라이드, 아조디카르본아마이드계 화합물, P,P'-옥시비스(벤젠술폰닐하이드라지드)계 화합물, N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라아민계 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법.

청구항 7.

1항에 있어서, 폴리에스테르 성형물이 필름, 발포체, 용기 또는 시트 형태인 것을 특징으로 하는 가교화된 폴리에스테르 성형물의 제조방법.